

⑤1

Int. Cl.:

C 08 d, 5/02

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



⑤2

Deutsche Kl.:

39 b3, 5/02

⑩

⑪

⑳

㉔

㉕

# Offenlegungsschrift 2 406 092

Aktenzeichen: P 24 06 092.2-44

Anmeldetag: 8. Februar 1974

Offenlegungstag: 22. August 1974

Ausstellungspriorität: —

③0

Unionspriorität

③2

Datum: 12. Februar 1973

③3

Land: Japan

③1

Aktenzeichen: 17231-73

⑤4

Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung von Polymeren mit funktionellen Gruppen an den Kettenenden

⑥1

Zusatz zu: —

⑥2

Ausscheidung aus: —

⑦1

Anmelder: Japan Synthetic Rubber Co., Ltd., Tokio

Vertreter gem. § 16 PatG: Beetz sen., R., Dipl.-Ing.; Lamprecht, K., Dipl.-Ing.;  
Beetz jun., R., Dr.-Ing.; Pat.-Anwälte, 8000 München

⑦2

Als Erfinder benannt: Komatsu, Koei, Tokio; Nishioka, Akinori; Ohsima, Noboru;  
Takahashi, Masanobu; Yokohama; Hara, Hiromiti, Kawasaki (Japan)

DT 2406 092

81-22.151P

8. 2. 1974

JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO., LTD., T o k i o (Japan)

---

VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON POLYMEREN  
MIT FUNKTIONELLEN GRUPPEN AN DEN KETTENENDEN

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Austausch von Alkalimetall-Atomen, die sich an den Kettenenden von Polymeren befinden, gegen andere stabile funktionelle Gruppen und betrifft insbesondere ein neuartiges Verfahren zur Herstellung von Polymeren mit funktionellen Gruppen an den Kettenenden.

Es ist bereits bekannt, daß Butadien oder ein Gemisch von Butadien und Styrol durch Verwendung von Organo-alkalimetall-Katalysatoren zu einem Polymer polymerisiert oder copolymerisiert werden können, das Alkalimetall-Atome an den Kettenenden trägt, die aufgrund ihrer Reaktivität durch andere funktionelle Gruppen ersetzt werden können. In der japanischen Patentveröffentlichung Nr. 8190/62 ist beispielsweise ein Verfahren zur Herstellung von Polymeren, die terminale Hydroxylgruppen enthalten, offengelegt, das dadurch gekennzeichnet ist, daß ein Kohlenwasserstoff mit konjugierten Doppelbindungen in Tetrahydrofuran oder Benzol in Gegenwart eines Initiators polymerisiert wird,

wobei als Initiator metallisches Lithium oder eine organische Lithiumverbindung ausgewählt wird, das resultierende aktive Polymer mit einem epoxidierten monoolefinischen Kohlenwasserstoff (Alkylenoxid) umgesetzt und das entstandene Reaktionsprodukt darauf mit einer protonenaktiven Verbindung zusammengebracht wird, wodurch ein Polymer erzeugt wird, das terminale Hydroxylgruppen enthält.

Es ist jedoch auch bekannt, daß bei der Umsetzung eines derartigen Polymeren, das Alkalimetall-Atome an den Kettenenden trägt, mit einem Alkylenoxid oder Alkylensulfid die Viskosität des Reaktionssystems auf außerordentlich hohe Werte ansteigt.

Da bei derartigen Umsetzungen die Polymer-Endgruppen in (-OMe)- oder (-SMe)-Gruppen (Me = Alkalimetall-Atom) umgewandelt werden, wurde der starke Viskositätsanstieg von D. H. Richards et al. (Chem. Ind. 45, 1473 (1958); Polymer Letters 6, 417 (1968) ) auf der Grundlage einer weitaus stärkeren Assoziationstendenz von (-OMe)- oder (-SMe)-Gruppen gegenüber (-CMe)-Endgruppen gedeutet. Wenn eine derartige Assoziation von Polymerendgruppen stattfindet, neigt das Reaktionssystem dazu, Gelform anzunehmen, und wird heterogen.

Um entsprechend Polymere mit funktionellen Gruppen an den Kettenenden mit geringem Zeitaufwand zu erhalten, ist zur Wiederherstellung der Homogenität des Reaktionssystems ein großer Rühraufwand erforderlich.

Wenn die Reaktion in Tetrahydrofuran durchgeführt wird, muß die Umsetzung bei niedrigen Temperaturen geschehen, um Nebenreaktionen der Alkaliatome an den Polymerenden zu vermeiden. Wenn ein konjugiertes Dien mit einem Initiator auf Lithiumbasis in Tetrahydrofuran polymerisiert wird, ist der Gehalt an 1.2- oder 3.4-Verknüpfungen im resultierenden Polymer groß; dies hat zur Folge, daß die Eigenschaften bei niedrigen Temperaturen und die mechanischen Eigenschaften von Gegenständen, die aus derartigen Polymeren hergestellt sind, schlecht werden.

Andererseits werden in der Gummiindustrie Polymere mit funktionellen Gruppen an den Kettenenden, insbesondere solche mit niedrigem Molekulargewicht und funktionellen Gruppen an beiden Enden, gebraucht. So werden beispielsweise an beiden Kettenenden bromiertes Polybutadien, an beiden Kettenenden carboxyliertes Styrol-Butadien-Copolymer, an beiden Kettenenden hydroxyliertes Polybutadien und ähnliche Verbindungen als Adhäsive, Schichtstoffe, Gummiprodukte o.ä. verwandt. Vom Gesichtspunkt der physikalischen Eigenschaften der End-

produkte werden für diese Zwecke Polymere gebraucht, deren Anzahl der funktionellen Gruppen pro Molekül nahe beim Wert 2 liegt. Diese Anforderungen können jedoch von herkömmlichen Verfahren nicht erfüllt werden.

Der Erfindung liegt die in umfangreichen Untersuchungen gewonnene Erkenntnis zugrunde, daß der genannte Nachteil dadurch zufriedenstellend vermieden werden kann, daß man Polymere, die Alkalimetall-Atome an den Kettenenden tragen, mit Alkylenoxiden oder Alkylen-sulfiden in einem Kohlenwasserstoff umsetzt, der für das Polymer ein schlechtes Lösungsmittel darstellt.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von Polymeren mit funktionellen Gruppen an den Kettenenden bereitzustellen. Dabei sollen Alkalimetall-Atome, die sich an den Kettenenden eines Polymeren befinden, gegen funktionelle Gruppen ausgetauscht werden. Insbesondere soll es möglich sein, Polymere mit Alkalimetall-Atomen an den Kettenenden mit Alkylenoxiden oder Alkylen-sulfiden in kurzen Reaktionszeiten umzusetzen, ohne daß ein großer Rühraufwand erforderlich ist. Schließlich sollten Polymere mit einer Funktionalität, die nahe bei der theoretischen Funktionalität (d.h. der Anzahl der terminalen funktionellen Gruppen, die ein Molekül theoretisch besitzen kann) liegt, in kurzen Reaktionszeiten hergestellt werden können.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß ein Verfahren zur Herstellung von Polymeren mit funktionellen Gruppen an den Kettenenden bereitgestellt wird, das dadurch gekennzeichnet ist, daß ein Polymer mit Alkalimetall-Atomen an den Kettenenden mit einem Alkylenoxid oder Alkylensulfid in einem Kohlenwasserstoff-Medium zur Reaktion gebracht wird, das einen niedrigen Wert des Löslichkeitsparameters von 7,2 oder niedriger bei 25 °C besitzt.

Beim erfindungsgemäßen Verfahren tritt zwar, bedingt durch die Assoziation durch Reaktion eines Alkalimetall-Atome an den Kettenenden tragenden Polymeren mit Alkylenoxiden oder Alkylensulfiden, mikroskopische Gelierung ein, das Reaktionssystem ist jedoch makroskopisch in einem Zustand gleichmäßiger Verteilung und zeigt keine

Gelbildung, die sich über das gesamte System erstreckt, so daß ein an den Endgruppen funktionelles Polymer in relativ kurzer Zeit bei sehr kleinem Rühraufwand erhältlich ist.

Polymere mit Alkalimetall-Atomen an den Kettenenden, die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren verwendet werden können, sind vorzugsweise Polymere konjugierter Diene wie etwa 1,3-Butadien, Isopren und 2,3-Dimethylbutadien oder Copolymere dieser konjugierten Diene mit aromatischen Alken-Kohlenwasserstoffen wie Styrol,  $\alpha$ -Methylstyrol, Vinyltoluol und Vinylnaphthalin, die durch Polymerisation mit Alkalimetallen oder organischen Alkalimetall-Verbindungen als Initiatoren erhalten werden. Als Alkalimetall kommt für diesen Zweck hauptsächlich Lithium in Betracht; für denselben Zweck geeignete organische Alkalimetall-Verbindungen sind in der Hauptsache Lithium-Verbindungen wie beispielsweise Butyllithium, Allyllithium, Phenyllithium, 1,4-Dilithiobutan, 1,5-Dilithiopentan, 1,10-Dilithiodecan, 1,4-Dilithio-2-buten, 1,4-Dilithio-2-methyl-2-buten, Dilithionaphthalin, Dilithiomethylnaphthalin, 1,4-Dilithio-1.1.4.4-tetraphenylbutan und Bis(1-lithio-3-methylpentyl)-benzol sowie Tetramere bis Ikosamere aus Butadien, 2,3-Dimethylbutadien, Styrol und  $\alpha$ -Methylstyrol, die unter Verwendung der vorhergenannten Lithiumverbindungen als Initiatoren erhalten werden.

Die Alkalimetalle und organischen Alkalimetall-Verbindungen können allein oder in Kombination von 2 oder mehreren verwendet werden. Die eingesetzte Katalysatormenge ist vorzugsweise 1 - 1000 mMol/100 g Monomer, am besten 2 - 500 mMol/100 g Monomer.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren verwendbare Kohlenwasserstoffe sind gesättigte oder ungesättigte Kohlenwasserstoffe mit einem Löslichkeitsparameter (Quadratwurzel der Kohäsionsenergiedichte) von 7,2 oder weniger bei 25 °C.

Beispiele für bevorzugt geeignete Kohlenwasserstoffe sind folgende ( die Zahlen in Klammern geben die Löslichkeitsparameter bei 25 °C an ) :

Propan	(6,4)	trans-2-Buten	(7,0)
n-Butan	(6,7)	Isobuten	(6,7)
Isobutan	(6,25)	n-Pentan	(7,05)
1-Buten	(6,7)	Isopentan	(6,75)
cis-2-Buten	(7,2)	Neopentan	(6,25)
		2.2.4-Trimethylpentan	(6,85)

Diese Kohlenwasserstoffe werden allein oder in Mischungen von 2 oder mehr sowie in flüssigem Zustand verwendet. Außerdem können diese Kohlenwasserstoffe andere Kohlenwasserstoffe als die zuvor genannten enthalten, wie beispielsweise Benzol, Cyclohexan, Toluol oder ähnliche, vorausgesetzt, daß der Löslichkeitsparameter des Gemisches den Wert 7,2 bei 25 °C nicht übersteigt.

Die Kohlenwasserstoffe werden vorzugsweise in einem Mengenverhältnis von 0,5 - 20 Gewichtsteilen, noch günstiger von 2 - 10 Gewichtsteilen pro Gewichtsteil Polymer verwendet.

Die Polymerisationsreaktion wird vorzugsweise bei Temperaturen von 0 - 100 °C ausgeführt, noch günstiger bei 20 - 70 °C.

Typische Beispiele für Alkylenoxide oder Alkylensulfide, die zur Einführung der Hydroxyl- oder Thiolgruppe verwendet werden, sind Äthylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid, Styroloxid, Trimethylenoxid, Äthylensulfid, Propylensulfid und Trimethylensulfid. Die Alkylenoxide und Alkylensulfide können im gasförmigen Zustand oder verdünnt mit den zuvor genannten, bei der Polymerisation verwendeten Kohlenwasserstoffen eingesetzt werden. Die Menge des verwendeten Alkylenoxids oder Alkylensulfids liegt vorzugsweise zwischen 1 und 100, noch günstiger zwischen 3 und 50 Mol/Grammatom des im Polymer enthaltenen Alkalimetalls.

Die Reaktion eines Polymeren, das Alkalimetall-Atome an den Kettenenden trägt, mit Alkylenoxiden oder Alkylensulfiden nimmt man günstigerweise bei Temperaturen von -50 bis + 150 °C, besser noch bei -30 bis + 70 °C vor.

Das aus einem Polymer mit kettenendständigen Alkalimetall-Atomen durch Umsetzung mit Alkylenoxiden oder Alkylensulfiden gebildete Polymer kann durch Reaktion mit H-aciden Verbindungen wie Wasser, Essigsäure, wäßriger Salzsäure oder Chlorwasserstoff zu einem Polymer mit endständigen Hydroxyl- oder Thiolgruppen umgewandelt werden.

Wenn ein Polymer mit Alkalimetall-Atomen an den Kettenenden nach dem erfindungsgemäßen Verfahren mit einem Alkylenoxid oder Alkylensulfid umgesetzt wird, sind die Polymerpartikel im Reaktionssystem gleichmäßig verteilt, und eine mechanische Bewegung des Systems läßt sich leicht durchführen. Sogar wenn eine Dilithiumverbindung als Initiator Verwendung findet, kann man in relativ kurzer Zeit ein Polymer mit terminalen Hydroxyl- oder terminalen Thiolgruppen erhalten, deren Anzahl der theoretischen Funktionalität, d.h. dem Wert 2, nahekommt.

Außerdem gelingt es durch geeignete Wahl der Reaktionsbedingungen, terminal funktionale Polymere mit 50 % oder mehr 1.4-Konfigurationen in der Mikrostruktur und einem Zahlenmittel des Molekulargewichts von 500 - 50 000 zu erzeugen; derartige Polymere sind ausgezeichnete Ausgangsmaterialien für Elastomere.

Die Erfindung gibt also ein Verfahren zur Herstellung von Polymeren mit funktionellen Gruppen an den Kettenenden an, das dadurch gekennzeichnet ist, daß ein Polymer mit Alkalimetall-Atomen an den Kettenenden mit einem Alkylenoxid oder Alkylensulfid in einem Kohlenwasserstoff-Medium umgesetzt wird, das einen Löslichkeitsparameter von 7,2 oder weniger bei 25 °C besitzt. Das Verfahren ermöglicht die Herstellung derartiger Polymerer in kurzen Zeiten und benötigt keinen großen Rühraufwand. Nach dem Verfahren können in kurzen Zeiten Polymere erzeugt werden, deren Funktionalität nahe bei der theoretischen Funktionalität liegt.

Die in der Anlage beigefügten Figuren Nr. 1 und 2 verdeutlichen den Einfluß der Kohlenwasserstoff-Lösungsmittel auf die aufzuwendende Rührerleistung (Viskosität des Reaktionssystems) für das erfindungsgemäße Verfahren sowie für eine Vergleichsmethode.

Im folgenden wird die Erfindung unter Bezugnahme auf Ausführungsbeispiele näher erklärt, die der Erläuterung und nicht der Abgrenzung dienen.

Bei den Beispielen wurde die Mikrostruktur des Polybutadiens nach der Methode von I. Morero (Chim. e Industria 91, 758 (1959) ), die des Polyisoprens nach der Methode von Tanaka (J. Pol. Sci. 9, 43 (1971) ) bestimmt. Der Styrolgehalt des Polymeren wurde über den Brechungsindex ermittelt. Die Molekulargewichtsbestimmungen geschahen durch Membranosmometrie und Dampfdruckosmometrie.

Das Äquivalent-Molekulargewicht (Molekulargewicht pro funktionelle Gruppe) wurde nach Überführen des Polymeren in ein Trimethylsilylderivat durch NMR-Spektrometrie mit Hilfe der nachstehenden Gleichung bestimmt:

$$\text{Äquivalent-Molekulargewicht} = \frac{B / F}{A / 9} \cdot K + 45 \quad ;$$

darin bedeuten:

- A : Protonenfläche der Trimethylsilyl-Gruppe,
- B : Gesamte Protonenfläche des Polymeren (außer Proton der Trimethylsilyl-Gruppe),
- F : Zahl der Protonen im Monomer,
- K : Molekulargewicht des Monomeren.

Im Falle eines Copolymeren wurde für F der Mittelwert der Protonenzahl und für K das Zahlenmittel des Molekulargewichts unter der Annahme verwendet, daß das Polymer ein Homopolymer ist.

Beispiel 1:

Ein Polybutadien mit Hydroxylgruppen an beiden Kettenenden wurde unter den in Tabelle 1 genannten Reaktionsbedingungen synthetisiert. Der Versuch wurde folgendermaßen durchgeführt:

In einen 2-l-Autoklaven, in dem die Luft durch sauerstoffreies und trockenes Argon oder Stickstoff ersetzt worden war, wurde 1 l völlig wasserfrei getrocknetes Lösungsmittel gegeben. Dann wurde der Autoklav auf  $-20^{\circ}\text{C}$  gekühlt und mit einer vorherbestimmten Menge 1.3-Butadien und darauf mit einer vorherbestimmten Menge 1.4-Dilithiobutan (1 Mol/l) beschickt. Die Polymerisation wurde durch Erhöhung der Temperatur im Inneren des Autoklaven auf  $40^{\circ}\text{C}$  gestartet und 2,5 h lang fortgesetzt, wobei die Temperatur auf  $40 - 45^{\circ}\text{C}$  gehalten wurde. Der Umsatz betrug 100 %.

Nach Erniedrigen der Temperatur im Inneren des Autoklaven auf  $-10^{\circ}\text{C}$  wurde mit 200 ml des gleichen Lösungsmittels wie das Polymerisationsmedium verdünntes Äthylenoxid in den Autoklaven eingebracht und eine vorherbestimmte Zeit lang zur Reaktion gebracht.

Das Rühren wurde während der Polymerisation und nach Einbringen des Äthylenoxids fortgesetzt. Die benötigte Rührerleistung im Autoklaven wurde über ein an der Rühranordnung angeschlossenes Ampèremeter registriert.

Das gebildete Polymer wurde durch Eingießen in 10 l Methanol, das 10 ml Wasser und 10 ml konzentrierte Salzsäure enthielt, ausgefällt; darauf wurde der Niederschlag dreimal mit 2 l Methanol gewaschen und bei  $60^{\circ}\text{C}$  48 h lang getrocknet. Die erhaltenen Ergebnisse zeigen Tabelle 2 und Figur 1.

Figur Nr. 1 zeigt, daß der Rühraufwand bei der Reaktion von Lithiumatome an beiden Kettenenden tragendem Polybutadien mit Äthylen-



2406092

oxid in Kohlenwasserstoffen mit einem Löslichkeitsparameter von 7,2 oder weniger (2.2.4-Trimethylpentan bei den Versuchen Nr. 1 und 3, Isopentan bei Versuch Nr. 2) sehr gering ist.

Außerdem wird aus Tabelle 2 ersichtlich, daß ein Polybutadien mit terminalen Hydroxylgruppen, deren Anzahl einer Funktionalität von nahezu 2 entspricht, in relativ kurzer Zeit erhalten werden kann.

Da das gebildete Polymer darüberhinaus einen Gehalt an 1.2-Vinyl-Einheiten von weniger als 50 % besitzt, ist es auch ausgezeichnet als Ausgangsmaterial für ein Elastomer geeignet.

Tabelle 1

Vers.- Nr.	1.4-Dilithio- butan (mMol)	1.3-Butadien (g)	Lösungsmittel ( 1 1 )	Äthylenoxid (g)
1	15	150	2.2.4-Trime- thylpentan (6,85)	6,6
2	15	150	Isopentan (6,75)	6,6
3	150	150	2.2.4-Trime- thylpentan	66,0

Vergl.-  
Beispiel  
Nr.

1	15	150	Benzol (9,15)	6,6
2	15	150	n-Heptan (7,45)	6,6
3	15	150	n-Hexan (7,3)	6,6
4	15	150	Tetrahydro- furan (9,1)	6,6

Bemerkungen: 1. 1.4-Dilithiobutan wurde in Form einer Lösung in Äther (1 Mol/l) verwendet.  
2. Äthylenoxid wurde nach Verdünnung mit 200 ml des gleichen Lösungsmittels wie bei der Polymerisation verwendet.

409834/0797

3. Die in Klammern gesetzten Zahlenwerte sind die Löslichkeitsparameter bei 25 °C.
4. Beim Vergleichsbeispiel 4 betrug die Polymerisationstemperatur -30 °C.

Tabelle 2

Versuch-Nr.	Reaktionszeit des Äthylenoxids (h)	Molekulargewicht	OH-Gruppen-Äquivalentgewicht	Funktionalität	Mikrostruktur(%)		
					cis-1.4	trans-1.4	1.2-vinyl
1	0,5	9500	6800	1,4	24	41	35
	1,0	9500	5600	1,7	24	41	35
	5,0	9500	5000	1,9	24	41	35
2	5,0	9500	5020	1,9	25	41	34
3	5,0	4160	2190	1,9	18	35	47
<u>Vergleichs-Beispiel</u>							
Nr.							
1	0,5	10800	15500	0,7	24	41	35
	1,0	10800	8320	1,3	24	41	35
	5,0	10800	6750	1,6	24	41	35
2	5,0	10100	5940	1,7	25	41	34
3	5,0	9950	5800	1,7	25	42	33
4	5,0	10200	6000	1,7	2	8	90

Bemerkung: Funktionalität = (Molekulargewicht) / auf Hydroxylgruppen bezogenes Äquivalentgewicht.

Beispiel 2:

Es wurde das gleiche Verfahren wie in Beispiel 1 (Versuch 1) wiederholt mit dem Unterschied, daß anstelle von 1.3-Butadien Isopren

verwendet wurde (Reaktionszeit des Äthylenoxids war 7 h).

Wie aus den in Figur Nr. 2 dargestellten Ergebnissen ersichtlich ist, stieg die erforderliche Rührerleistung selbst nach der Zugabe des Äthylenoxids nicht an.

Auf diese Weise wurde ein Hydroxypolyisopren mit einem Molekulargewicht von 37 000 und einer Funktionalität von 1,9 erhalten; die Mikrostruktur des Produkts enthielt 77 % 1.4-(cis + trans)-Konfigurationen und 23 % 3.4-Konfiguration.

#### Beispiel 3:

Es wurde das gleiche Verfahren wie in Beispiel 1 (Versuch 1) wiederholt mit dem Unterschied, daß anstelle von 1.3-Butadien als Monomere 37,5 g Styrol und 112,5 g 1.3-Butadien sowie 37,5 mmol 1.4-Dilithiobutan verwendet wurden (Reaktionszeit des Äthylenoxids war 7 h).

Wie aus den in Figur Nr. 2 dargestellten Ergebnissen hervorgeht, stieg die erforderliche Rührerleistung selbst nach der Zugabe des Äthylenoxids nicht an.

Auf diese Weise wurde ein Hydroxy-Styrol-Butadien-Copolymer mit einem Molekulargewicht von 4420, einer Funktionalität von 1,8 und einem Styrolgehalt von 26 % erhalten.

#### Beispiel 4:

Das gleiche Verfahren wie in Beispiel 1 (Versuch 1) wurde mit dem Unterschied wiederholt, daß anstelle von Äthylenoxid 9 g Äthylensulfid verwendet wurden (Reaktionszeit des Äthylensulfids war 7 h).

Wie aus den in Figur Nr. 2 dargestellten Ergebnissen hervorgeht, stieg die erforderliche Rührerleistung selbst nach der Zugabe des Äthylensulfids nicht an.

Auf diese Weise wurde ein Polybutadien mit Thiolendgruppen erhalten, das ein Molekulargewicht von 10300 und eine Funktionalität von 1,8 besaß.

#### Beispiel 5:

Das gleiche Verfahren wie in Beispiel 1 wurde mit dem Unterschied wiederholt, daß n-Pentan (Löslichkeitsparameter bei 25 °C: 7,05) als Polymerisationsmedium zur Polymerisation von Butadien verwendet wurde.

Der Autoklav wurde auf eine Innentemperatur von 10 °C gekühlt, danach 6,6 g mit 100 ml n-Heptan (Löslichkeitsparameter bei 25 °C: 7,45) verdünntes Äthylenoxid in den Autoklaven eingebracht und 5 h lang zur Reaktion gebracht.

Die während der Polymerisation und nach der Zugabe des Äthylenoxids erforderliche Rührerleistung war im wesentlichen die gleiche wie bei den Versuchen Nr. 1 und 2 des Beispiels 1.

Es wurde so ein Hydroxypolybutadien mit einem Molekulargewicht von 9740, einem auf Hydroxylgruppen bezogenen Äquivalentgewicht von 4920, einer Funktionalität von 1,97, einem Gehalt an cis-1.4-Konfigurationen von 24 %, einem Gehalt an trans-1.4-Konfigurationen von 41 % und einem Gehalt an 1.2-Konfigurationen von 35 % erhalten.

#### Beispiel 6:

Das gleiche Verfahren wie in Beispiel 5 wurde mit dem Unterschied wiederholt, daß 2.2.4-Trimethylpentan als Polymerisationsmedium verwendet und die Reaktion mit Äthylenoxid bei 0 °C vorgenommen wurde; es wurde so ein Hydroxypolybutadien mit einem Molekulargewicht von 10200, einem auf Hydroxylgruppen bezogenen Äquivalentgewicht von 5300 und einer Funktionalität von 1,93 erhalten.

Die während der Polymerisation und nach der Zugabe des Äthylenoxids erforderliche Rührerleistung war im wesentlichen die gleiche wie bei Versuch Nr. 1 des Beispiels 1.

Patentansprüche:

(1) Verfahren zur Herstellung von Polymeren mit funktionellen Gruppen an den Kettenenden durch Umsetzung von Polymeren mit Alkalimetall-Atomen an den Kettenenden mit Alkylenoxiden oder Alkylensulfiden, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktion in einem Kohlenwasserstoff-Medium durchgeführt wird, das einen Löslichkeitsparameter von 7,2 oder niedriger bei 25 °C besitzt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Kohlenwasserstoff aus der Gruppe der gesättigten oder ungesättigten Kohlenwasserstoffe mit einem Löslichkeitsparameter von 7,2 oder niedriger (bei 25 °C) ausgewählt wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Kohlenwasserstoff aus der Gruppe der Kohlenwasserstoffe Propan, n-Butan, Isobutan, 1-Buten, cis-2-Buten, trans-2-Buten, Isobuten, n-Pentan, Isopentan, Neopentan und 2.2.4-Trimethylpentan ausgewählt wird.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Menge des Kohlenwasserstoffs 0,5 - 20 Gewichtsteile pro Gewichtsteil des Polymeren beträgt.

5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Menge des Kohlenwasserstoffs 2 - 10 Gewichtsteile pro Gewichtsteil Polymer beträgt.

6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Kohlenwasserstoff 2.2.4-Trimethylpentan oder Isopentan verwendet wird.

7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymer mit Alkalimetall-Atomen an den Kettenenden ein Polymer oder Copolymer ist, das durch Polymerisation mindestens eines konjugierten Diens oder einer Mischung eines konjugierten Diens und einer alkenylaromatischen Verbindung unter Verwendung eines Alkalimetalls oder einer organischen Alkalimetall-Verbindung als Initiator erhalten wird.

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß als Initiator mindestens ein Stoff aus der Gruppe von Substanzen ausgewählt wird, die aus Lithium, Butyllithium, Allyllithium, Phenyllithium, 1.4-Dilithiobutan, 1.5-Dilithiopentan, 1.10-Dilithiodecan, 1.4-Dilithio-2-buten, 1.4-Dilithio-2-methyl-2-buten, Dilithionaphthalin, 1.4-Dilithio-

1.1.4.4-tetraphenylbutan, Dilithiomethylnaphthalin und Bis(1-lithio-3-methylpentyl)benzol besteht.

9. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß als Initiator 1.4-Dilithiobutan verwendet wird.

10. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens ein aus der Gruppe der Diene 1.3-Butadien, Isopren und 2.3-Dimethylbutadien ausgewähltes konjugiertes Dien polymerisiert wird.

11. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß ein Gemisch eines aus der Gruppe der Diene 1.3-Butadien, Isopren und 2.3-Dimethylbutadien ausgewählten konjugierten Diens und eines aus der Gruppe der Kohlenwasserstoffe Styrol,  $\alpha$ -Methylstyrol, Vinyltoluol und Vinylnaphthalin ausgewählten alkenylaromatischen Kohlenwasserstoffs polymerisiert wird.

12. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß 1.3-Butadien oder Isopren oder ein Gemisch aus 1.3-Butadien und Styrol polymerisiert wird.

13. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Initiatormenge 1 - 1000 mMol/100 g des konjugierten Diens oder eines Gemisches aus einem konjugierten Dien und einer alkenylaromatischen Kohlenwasserstoff-Verbindung beträgt.

14. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Alkylenoxid oder Alkylensulfid aus der aus Äthylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid, Styroloxid, Trimethylenoxid, Äthylensulfid, Propylensulfid und Trimethylensulfid bestehenden Gruppe von Substanzen ausgewählt wird.

15. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Alkylenoxid oder Alkylensulfid Äthylenoxid oder Äthylensulfid verwendet wird.

16. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Menge Alkylenoxid oder Alkylensulfid 1 - 100 Mol/Grammatom des im Polymeren enthaltenen Alkalimetalls beträgt.

17. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Menge Alkylenoxid oder Alkylensulfid 3 - 50 Mol/Grammatom des im Polymeren enthaltenen Alkalimetalls beträgt.

18. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerisation bei einer Temperatur von 0 - 100 °C durchgeführt wird.

19. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktion bei einer Temperatur von -50 bis +150 °C durchgeführt wird.

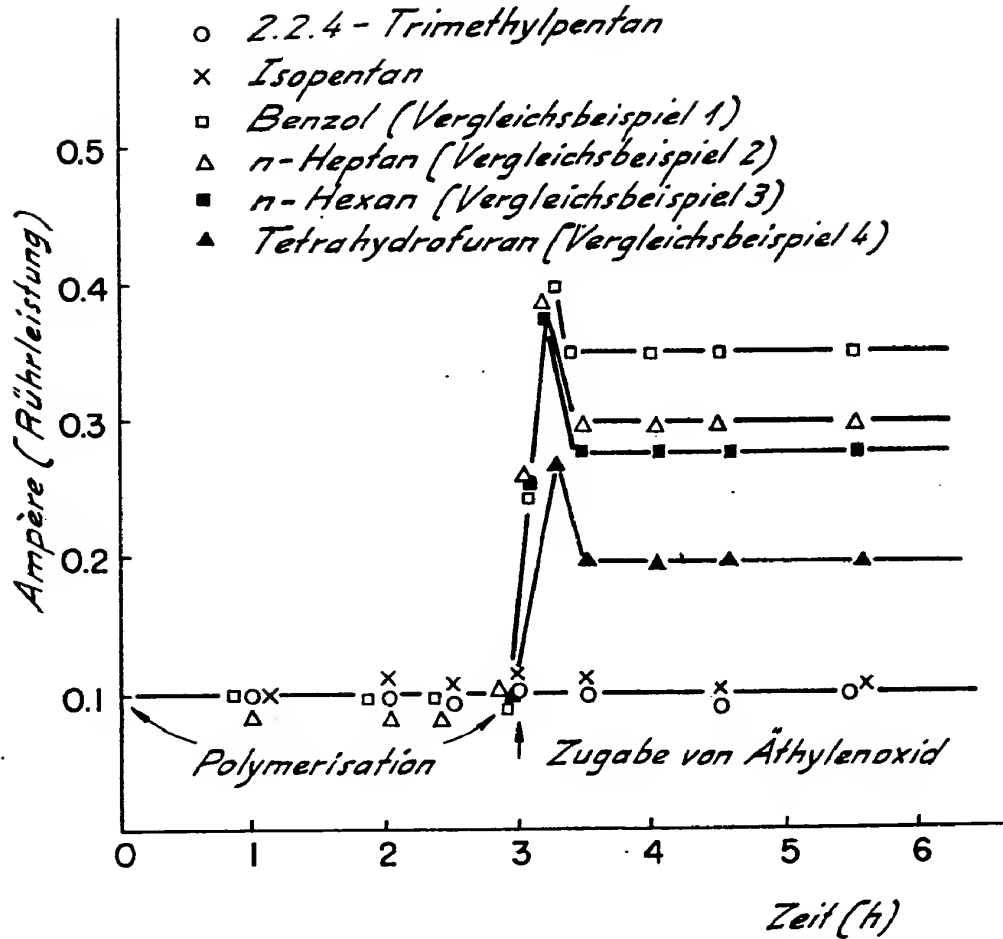
20. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktion bei einer Temperatur von -30 bis +70 °C durchgeführt wird.

15  
Leerseite



FIG. 1

400 U/min



409834/0797

30.03.1972 AT: 02.02.1972 OT: 22.08.1972

ORIGINAL INSPECTED

-16-

FIG. 2

